

## КИНЕТИКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА НА НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ 2-ПРОПАНОЛА

А.Р. Латыпова, А.И. Краснов, Н.Ю. Шаронов, И.М. Сафаров, О.В. Лефедова

Адель Ришатовна Латыпова, Александр Иванович Краснов, Николай Юрьевич Шаронов, Ольга Валентиновна Лефедова\*

Кафедра физической химии, Ивановский Государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 10, Иваново, Российская Федерация, 153000  
E-mail: arl@isuct.ru, physchem@isuct.ru\*

Ильфат Миндигалеевич Сафаров

Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (ИПСМ РАН), ул. Степана Халтурина, 39, Уфа, Российская Федерация, 450001  
E-mail: ilfat@imsp.ru

*Проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных платиновых и палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава. Получены зависимости изменения концентраций участников реакции от времени. Установлено, что порядок реакции по водороду равен нулевому, а по исходному реагенту – первому. Количество поглощенного в реакции водорода на палладиевых катализаторах было выше, чем на платиновых. Основным побочным продуктом реакции являются продукты дегалогенирования. Для платиновых катализаторов отмечается более высокая каталитическая активность как в превращении нитрогруппы, так и в селективности реакции по отношению к целевому продукту ХФДА. Гидрогенизация 2-хлор-4-нитроанилина на изученных катализаторах протекает по последовательной схеме, а дегалогенированию подвергается образующийся ХФДА. Известно, что кинетические закономерности каталитических реакций связаны со структурными и физико-химическими характеристиками катализаторов. В частности, палладий и платина имеют различную электронную структуру и ведут себя по-разному в каталитической реакции. Также для режима протекания реакции имеют значение текстурные характеристики катализатора. И полученные данные согласуются с этими фактами. Значения наблюдаемых констант скорости, рассчитанные по водороду, для всех использованных образцов катализаторов изменялись в соответствии с общим содержанием металла. Для достижения высокой селективности гидрогенизации ХНА по отношению к ХФДА при сохранении тех же значений наблюдаемых скоростей поглощения водорода целесообразно использование низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов. Однако, также возникло предположение, что при варьировании природы растворителя один и тот же катализатор может вести себя по-разному, а, следовательно, для жидкофазных систем рассматривать взаимосвязь структура-активность катализатора недостаточно корректно без учета влияния природы растворителя.*

**Ключевые слова:** 2-хлор-4-нитроанилин, водород, нанесенный палладиевый катализатор, нанесенный платиновый катализатор, адсорбция, скорость, гидрогенизация, 2-пропанол, активность, селективность

## KINETICS OF 2-CHLORO-4-NITROANILINE HYDROGENATION OVER SUPPORTED PLATINUM AND PALLADIUM CATALYSTS IN WATER SOLUTION OF 2-PROPANOL

A.R. Latypova, A.I. Krasnov, N.Yu. Sharonov, I.M. Safarov, O.V. Lefedova

Adele R. Latypova, Alexander A. Krasnov, Nickolay Yu. Sharonov, Olga V. Lefedova\*

Department of Physical Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetievskiy ave., 10, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: arl@isuct.ru, physchem@isuct.ru\*

Ikfat M. Safarov

Federal State Budgetary Institute for Problems of Metal Superplasticity, RAS, Stepan Khalturin st., 39, Ufa, 450001, Russia

E-mail: ilfat@imsp.ru

*The kinetics of liquid-phase hydrogenation of 2-chloro-4-nitroaniline over supported platinum and palladium catalysts in the aqueous solution of 2-propanol (0.68 mole fraction) was studied. Dependences of changes in concentration of participants vs the reaction time was obtained. The orders of reaction with respect to hydrogen and initial reagent were zero and the first. The palladium catalysts in comparison with platinum catalysts absorbed more amount of hydrogen. The products of dehalogenation reaction are main by-products. The platinum catalysts, as rules, more active in the conversion of the nitro group and selective with respect to chloroamine. The chloroaniline hydrogenation over the studied catalysts proceeded on sequential scheme. So, the chloroamine was dehalogenated. The values of the rate constants for all catalyst samples were varied depending on the total metal content. It was found that low-percentage platinum catalysts allow to achieve high selectivity of hydrogenation of HNC with respect to CFDA while maintaining the values of the observed rates of hydrogen absorption the similar as palladium catalysts. It is known that the kinetic regularities of catalytic reactions are associated with the structural and physicochemical characteristics of the catalysts. In particular, palladium and platinum have different electronic structures and behave is different in the catalytic reaction. Structure characteristics have value for the reaction kinetics also. The obtained data are consistent with these facts. However, some assumption appeared, that when the nature of the solvent varies, the same catalyst can behave differently. So, determination the relationship between the structure and activity of the catalyst only is not sufficiently correct for liquid-phase systems, without including the effect of the nature of the solvent.*

**Key words:** 2-chloro-4-nitroaniline, hydrogen, supported palladium catalyst, supported platinum catalyst, adsorption, rate, hydrogenation, 2-propanol, activity, selectivity

### Для цитирования:

Латыпова А.Р., Краснов А.И., Шаронов Н.Ю., Сафаров И.М., Лefeldова О.В. Кинетика гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на нанесенных платиновых и палладиевых катализаторах в водном растворе 2-пропанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 42–48

### For citation:

Latypova A.R., Krasnov A.I., Sharonov N.Yu., Safarov I.M., Lefedova O.V. Kinetics of 2-chloro-4-nitroaniline hydrogenation over supported platinum and palladium catalysts in water solution of 2-propanol. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 1. P. 42–48

## ВВЕДЕНИЕ

Галогензамещенные амины находят широкое применение в различных технологиях тонкого органического синтеза, таких как производство пластмасс, лакокрасочных материалов, фармацевтических препаратов, добавок к полимерам, синтетическим волокнам и пр.

Жидкофазная гидрогенизация замещенных нитросоединений представляет собой энергоемкую, малоотходную технологию получения различных ароматических аминов. Важнейшей задачей является повышение качества выпускаемой продукции при снижении расходных норм по сырью и катализатору, решение которой возможно за

счет создания новых или оптимизации традиционных каталитических систем. Для проведения жидкофазной гидрогенизации галогензамещенных нитробензолов предлагаются к использованию скелетный никель [1], металлы-катализаторы платиновой группы, нанесенные на различные подложки [2], а также широкий спектр растворителей [3-5].

Цель работы – изучение кинетики гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина на низкопроцентных нанесенных платиновых и палладиевых катализаторах с различным содержанием металла в водном растворе 2-пропанола.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику жидкофазной гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (ХНА) на нанесенных палладиевых и платиновых катализаторах изучали статическим методом при постоянных температуре и давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы и непрерывной подачей водорода в систему. Условия проведения эксперимента обеспечивали исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакции и позволяли рассчитывать значения наблюдаемых скоростей реакции с высокой надежностью.

Нанесенные палладиевые и платиновые катализаторы готовили методом пропитки носителя растворами хлористого палладия или платины [6]. В качестве носителя при получении образцов палладиевых катализаторов использовали активный уголь марки АД (ГОСТ 8703-74), а в случае платиновых катализаторов – уголь марки ОУБ (ГОСТ 4453-74). В результате, были получены образцы с содержанием активного компонента, соответственно, 0,8%, 0,5% (Pd/C) и 1%, 0,5% (Pt/C).

При проведении кинетического эксперимента во всех случаях в качестве растворителя использовали водный раствор 2-пропанола азеотропного состава ( $x_2 = 0,68$  м.д., 100 см<sup>3</sup>).

Наблюдаемые скорости реакции рассчитывали по данным волюмометрических измерений количества поглощенного водорода, а по результатам спектрофотометрических измерений – текущие концентрации исходного соединения (ХНА) и продуктов реакции – 2-хлор-1,4-фенилендиамина (ХФДА) и 1,4-фенилендиамина (ФДА). Анализ проводили с использованием сканирующего спектрофотометра марки «LEKI SS 2110 UV», чувствительность определения текущих количеств ХНА, ХФДА и ФДА была не ниже 10<sup>-2</sup> ммоль.

На рис. 1 приведены кинетические кривые, иллюстрирующие количества поглощенного в ходе реакции водорода, а на рис. 2 (а-г) – концентраци-

онные кривые, характеризующие изменение количества продуктов реакции, образующихся при гидрогенизации ХНА. Согласно полученным зависимостям, приведенным на рис. 1, для всех образцов катализаторов начальные участки кинетических кривых подчиняются линейным зависимостям, что свидетельствует о сохранении нулевого порядка реакции по водороду.

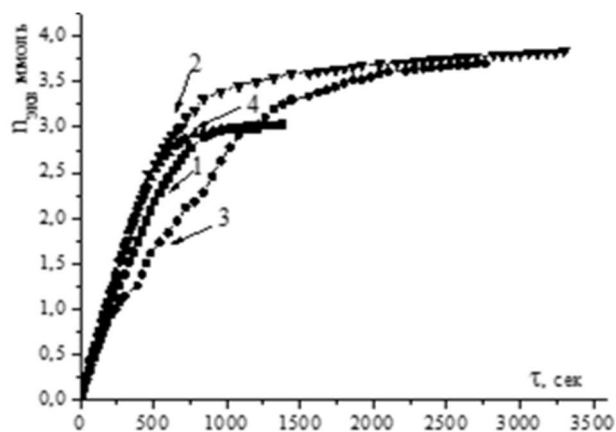


Рис. 1. Кривые поглощения водорода в реакции гидрогенизации ХНА в водном растворе 2-пропанола на различных образцах катализаторов.  $T = 298$  К,  $0,5 \pm 0,03$  г ХНА,  $0,5 \pm 0,03$  г катализатора: 1 - 0,5% Pt/C; 2 - 1% Pt/C; 3 - 0,5% Pd/C; 4 - 0,8% Pd/C

Fig. 1. Kinetic curves of 2-chloro-4-nitrobenzene hydrogenation over different catalysts in water solution 2-propanol at 298 K.  $T = 298$  K,  $m_{\text{ChNA}} = 0,5 \pm 0,03$  g.,  $m_{\text{cat}} = 0,5 \pm 0,03$  g. 1 - 0,5% Pt/C; 2 - 1% Pt/C; 3 - 0,5% Pd/C; 4 - 0,8% Pd/C

Характерно, что гидрогенизация ХНА на нанесенных палладиевых катализаторах, по сравнению с платиновыми образцами, характеризуется завышенным количеством поглощенного в реакции водорода. Полученные кинетические кривые свидетельствуют о том, что стехиометрия реакции нарушается, и реальное количество поглощенного водорода выше, чем 3 моль водорода на моль ХНА, необходимого для селективного превращения ХНА в ХФДА. Известно [1,2,4,5,7], что основным побочным процессом, приводящим к снижению выхода ХФДА, является дегалогенирование.

Согласно данным, приведенным на рис. 2 (а-г), при гидрировании ХНА на образцах платиновых катализаторов в пробах гидрогенизата устойчиво фиксируется только ХФДА, тогда как в пробах, отобранных в ходе гидрогенизации ХНА на нанесенных палладиевых катализаторах, присутствуют как ХФДА, так и ФДА.

Для образцов нанесенных платиновых катализаторов отмечается более высокая каталитическая активность как в превращении нитрогруппы,

так и в селективности реакции по отношению к целевому продукту ХФДА. Характерно, что в выбранных условиях проведения реакции, несмотря на высокую скорость образования ХФДА на нанесенных платиновых катализаторах, скорость образования продукта ФДА близка к нулю.

Напротив, для образцов нанесенных палладиевых катализаторов отмечается весьма заметный рост количеств продукта дегалогенирования

ХФДА, особенно при высоких степенях превращения исходного ХНА. Данный факт иллюстрирует рис. 2 (а-г).

Изменения, обуславливающие различную активность и селективность используемых катализаторов при гидрогенизации ХНА, могут быть связаны со структурными и физико-химическими характеристиками катализаторов [1-3, 6, 8].

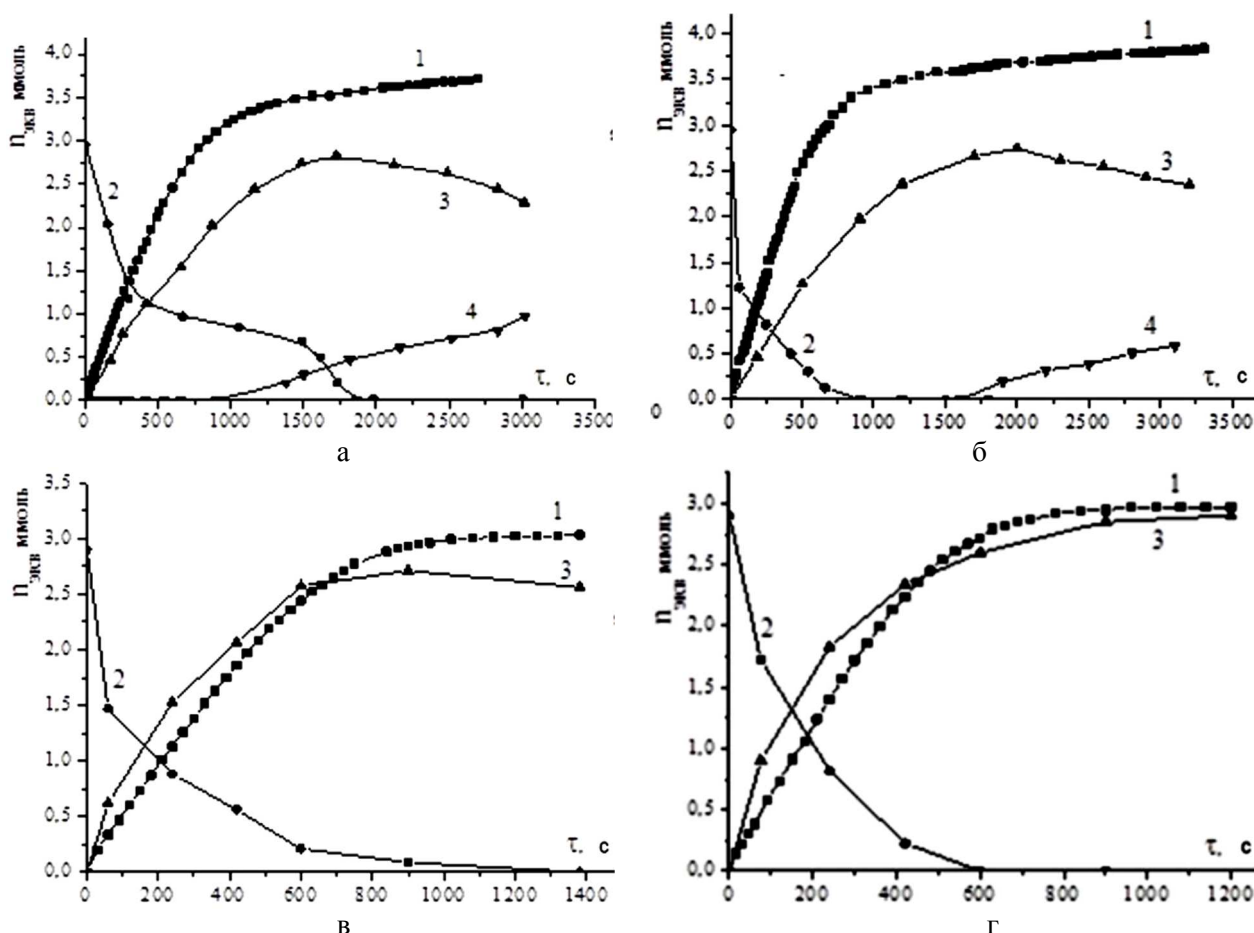


Рис. 2. Концентрационные кривые гидрирования 2-ХНА на а) 0,5% Pd/C; б) 0,8% Pd/C; в) 0,5% Pt/C; г) 1% Pt/C в водном растворе 2-пропанола (0,68 м.д.). T=298 К, 1 – водород; 2 – 4-ХНА; 3 – 2-хлор-1,4-фенилендиамин; 4 – 1,4-фенилендиамин  
 Fig. 2. Kinetic curves of 2-chloro-4-nitrobenzene hydrogenation over а) 0.5% Pd/C; б) 0.8% Pd/C; в) 0.5% Pt/C; г) 1% Pt/C in water solution 2-propanol at 298 К. T=298K, 1- hydrogen; 2 – 4-ChNA; 3 – 2-chlor-1,4-phenylenediamine; 4 - 1,4-phenylenediamine

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические кривые, приведенные на рис. 1, отражают общее количество водорода, поглощенное в ходе реакции. Завышенное значение этой величины по сравнению со стехиометрически необходимой для превращения ХНА в ХФДА позволяет предполагать, что помимо восстановления нитрогруппы, процесс гидрогенизации протекает более глубоко. Так, для нанесенных палладиевых катализаторов разница между количеством поглощенного

водорода со стехиометрически необходимым составляет ~ 0,9 ммоль, в то время как для нанесенных платиновых образцов катализатора она сопоставима с погрешностью измерений. Согласно [1,2,4,5,7], основной причиной перепоглощения водорода является процесс дегалогенирования продуктов реакции.

Известно [1,4,7], что дегалогенированию может подвергаться как образующийся хлорамин, так и промежуточные хлорсодержащие соединения, включая исходный нитрохлорбензол.

Гидрогенизация ХНА на низкопроцентных нанесенных палладиевых катализаторах сопровождается ростом ФДА, что особенно заметно при высоких степенях конверсии исходного соединения – рис. 2 (а-г). Этим же временным интервалам отвечает и падение количеств образующегося ХФДА. Аналогичный ход кинетических кривых характерен и для гидрогенизации других хлорзамещенных нитробензолов на скелетном никеле [1]. Однако, для нанесенных палладиевых катализаторов количество перепоглощенного водорода и содержание ФДА к концу реакции значительно выше, чем при использовании скелетного никеля.

Известно [9-11], что палладиевые катализаторы содержат значительное количество растворенного водорода, способного диффундировать из объема катализатора к активным центрам поверхности и участвовать в гидрогенизации. Вероятно, именно это является причиной высокого перепоглощения водорода и низкой селективности реакции по отношению к ХФДА при их использовании.

Для нанесенных палладиевых катализаторов характерно и большее расхождение кинетических кривых, рассчитанных по водороду и образующемуся ХФДА, на всем протяжении реакции – рис. 2 (а, б) – в отличие от нанесенных платиновых катализаторов – рис. 2 (в, г). Как отмечалось, это также может быть связано с сорбционной емкостью палладия по отношению к водороду.

При использовании нанесенных палладиевых катализаторов обработка участков кинетических кривых, отвечающих снижению количеств ХФДА и росту образующегося ФДА в линейных координатах реакции первого порядка, показала совпадение в пределах погрешности. Это является признаком того, что гидрогенизация ХНА на данных образцах катализаторов протекает по последовательной схеме, а дегалогенированию подвергается образующийся ХФДА.

Для платиновых катализаторов характерна высокая селективность по ХФДА. На всем протяжении реакции качественный и количественный анализ проб гидрогенизата показал присутствие хлорамина в значительных количествах. Поэтому уменьшение количества моль образовавшегося ХФДА по завершении гидрогенизации ХНА на нанесенных платиновых катализаторах следует связывать с адсорбцией ХФДА, а не с его дегалогенированием. Это также подтверждается отсутствием ФДА в объеме раствора на всем протяжении реакции и не противоречит данным литературы [12,13].

В таблице приведены значения соответствующих констант скоростей превращения исходного ХНА, образования ХФДА и ФДА, рассчитанные обработкой кинетических кривых, приведенных на рис. 2 (а-г), в линейных координатах реакции первого порядка. Для образцов нанесенных платиновых катализаторов отмечается более высокая каталитическая активность, как в превращении нитрогруппы –  $k_{\text{ХНА}}$ , так и в образовании целевого продукта реакции ХФДА –  $k_{\text{ХФДА}}$ . Характерно, что, несмотря на высокую скорость образования ХФДА на нанесенных платиновых катализаторах в выбранных условиях проведения реакции, скорость образования продукта дегалогенирования близка к нулю.

Проведено исследование микроструктуры поверхности используемых катализаторов с помощью высокоразрешающего растрового электронного MIRA 3LMN и сканирующего электронного микроскопа VEGA 3SBH (TESCAN, Чехия).

Таблица

Кинетические характеристики реакции гидрогенизации  
Table. Kinetic characteristics of the hydrogenation reaction

Катализатор	Pt/C		Pd/C	
Содержание металла, %	1,0	0,5	0,8	0,5
$k_{\text{H}_2} \cdot 10^{-2}$ ммоль/(с·г)	1,0	0,9	1,1	0,9
$k_{\text{ХНА}}, \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	1,8	1,4	0,6	0,4
$k_{\text{ХФДА}}, \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	1,6	1,2	0,7	0,8
$k_{\text{ФДА}}, \text{с}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$	–		0,2	0,3
Размер частиц Pd, мкм	≤ 1	≤ 2	≤ 4	≤ 6

Сравнительный анализ снимков поверхности нанесенных платиновых катализаторов с содержанием активного металла 0,5% и 1%, приведенных на рис. 3 (а, б), показал, что они схожи между собой по морфологии и структуре, а носитель обладает макропористой поверхностью, аналогичной цеолитам. Именно по этой причине основная доля платины располагается внутри пор носителя.

Поверхности нанесенных палладиевых катализаторов с содержанием активного металла 0,5% и 0,8% несколько отличались – рис. 4 (а, б).

Катализатор с содержанием металла 0,8% характеризуется большей кристалличностью активной фазы и равномерностью распределения металла по поверхности носителя и меньшим кажущимся размером частиц палладия.

По данным снимков поверхности используемых катализаторов была проведена оценка размеров частиц, значения которых приведены в таблице.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно отметить следующее.

Значения наблюдаемых констант скорости, рассчитанные по водороду, для всех использованных образцов катализаторов изменялись в соответствии с общим содержанием металла:

$$1\% \text{ Pt/C} \approx 0,8\% \text{ Pd/C} > 0,5\% \text{ Pt/C} \approx 0,5\% \text{ Pd/C}.$$

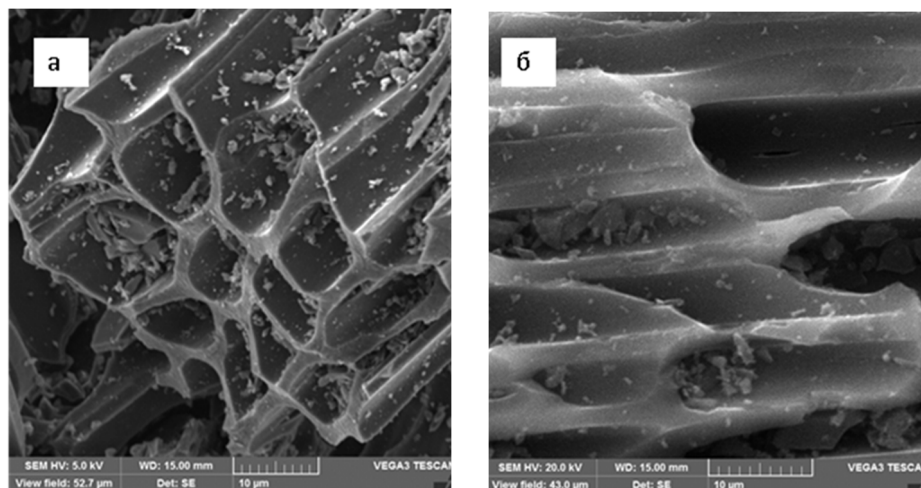


Рис. 3. Снимок поверхности нанесенного платинового катализатора – а) 1% Pt/C; б) 0,5% Pt/C (сканирующий электронный микроскоп VEGA 3SBH TESCAN, Чехия)

Fig. 3. SEM view of supported platinum catalyst surface – a) 1% Pt/C; б) 0.5% Pt/C (VEGA 3SBH TESCAN, Czech Republic)

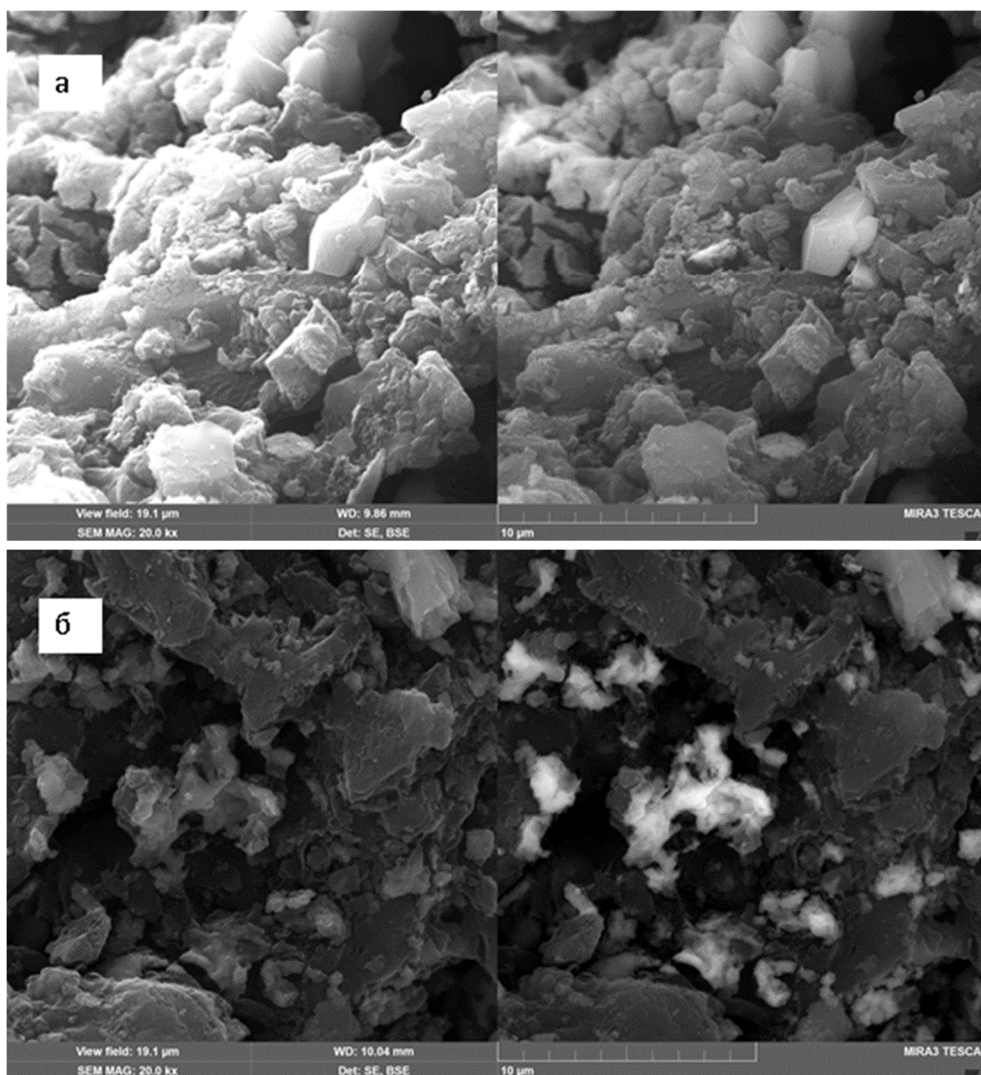


Рис. 4. Снимок поверхности нанесенного палладиевого катализатора – а) 0,8 Pd/C; б) 0,5 Pd/C (высокоразрешающий растровый электронный микроскоп Mira 3LMH TESCAN, Чехия)

Fig. 4. SEM micrograph of supported palladium catalyst surface – a) 0.8 Pd/C; б) 0.5 Pd/C (Mira 3LMH TESCAN, Czech Republic)

Между значениями констант скоростей гидрогенизации ХНА на платиновых и палладиевых катализаторах для образцов с одинаковым содержанием металла наблюдается хорошее согласование.

С увеличением содержания активного металла на носителе и уменьшением размера частиц катализатора константа скорости гидрогенизации ХНА возрастает.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. Причины дегалогенирования в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных нитро- и аминохлорбензолов на нике-левых катализаторах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 85-88.
2. Evdokimova G., Zinovyev S., Perosa A., Tundo P. Selectivity issues in the catalytic multiphase reduction of functionalized halogenated aromatics over Pd/C, Pt/C, and Raney-Ni. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 271. P. 129-136.
3. Efremov E.V., Filippov D.V. The Effect of Substrate Nature on the Acid-Base and Adsorption Characteristics of Active Surface Sites of Supported Palladium Catalysts. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 3. P. 287-290.
4. Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. Влияние состава бинарного растворителя на селективность реакций гидрогенизации нитро- и аминохлорбензолов. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 35-38.
5. Gomez-Quero S., Cardenas-Lizana F., Keane M.A. Solvent Effects in the Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Am. Institute Chem. Eng.* 2010. V. 56. N 3. P. 756-767.
6. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск: Изд-во Ин-та катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. 2011. 278 с.
7. Meng X., Cheng H., Fujita Sh., Hao Yu., Shang Ya., Ya Yu, Cai Sh., Zhao F., Arai M. Selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline in supercritical carbon dioxide over Ni/TiO<sub>2</sub>: Significance of molecular interactions. *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 131-139.
8. Wang X., Perret N., Delgado J.J., Blanco G., Chen X., Olmos C.M., Bernal S., Keane M.A. Reducible Support Effects in the Gas Phase Hydrogenation of p-Chloronitrobenzene over Gold. *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 994-1005.
9. Черданцев Ю.П., Чернов И.П., Тюрин Ю.И. Методы исследования систем металл-водород. Томск: Изд-во Томск. политехн. ун-та. 2008. 286 с.
10. Кулабухова Н.А., Поletaев Г.М., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое моделирование примеси водорода в ГЦК металлах. *Иzv. Алтай. гос. ун-та*. 2011. Т. 69. Вып. № 1-1. С. 160-164.
11. Нечаев Ю.С. Характеристики гидридоподобных сегрегаций водорода на дислокациях в палладии. *Усп. физ. наук*. 2001. Т. 171. № 11. С. 1251-1261.
12. Шаронов Н.Ю., Улитин М.В., Буданов М.А. Состояние поверхностных слоев скелетного никеля в процессах адсорбции стирола, ацетона и анилина в условиях реакций жидкофазной гидрогенизации. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 11-14.
13. Буданов М.А., Улитин М.В., Лефедова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха Особенности каталитической гидрогенизации фенол-гидроксиламина в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле. *Журн. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 11. С. 2085-2088.

## ВЫВОДЫ

В отличие от низкопроцентных нанесенных палладиевых катализаторов, использование низкопроцентных нанесенных платиновых катализаторов весьма целесообразно для достижения высокой селективности гидрогенизации ХНА по отношению к ХФДА при сохранении тех же значений наблюдаемых скоростей поглощения водорода.

## REFERENCES

1. Lopatkin E.V., Lefedova O.V., Komarov A.A. Causes of dehalogenation in reactions of liquid-phase hydrogenation of substituted nitro- and aminochlorobenzenes over nickel-based catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 4. P. 85-88 (in Russian).
2. Evdokimova G., Zinovyev S., Perosa A., Tundo P. Selectivity issues in the catalytic multiphase reduction of functionalized halogenated aromatics over Pd/C, Pt/C, and Raney-Ni. *Appl. Catal. A: Gen.* 2004. V. 271. P. 129-136.
3. Efremov E.V., Filippov D.V. The Effect of Substrate Nature on the Acid-Base and Adsorption Characteristics of Active Surface Sites of Supported Palladium Catalysts. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 3. P. 287-290.
4. Lopatkin E.V., Lefedova O.V., Komarov A.A. Influence of the binary solvent composition on the selectivity of the hydrogenation reactions of nitro- and aminochlorobenzenes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 5. P. 35-38 (in Russian).
5. Gomez-Quero S., Cardenas-Lizana F., Keane M.A. Solvent Effects in the Hydrodechlorination of 2,4-Dichlorophenol over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Am. Institute Chem. Eng.* 2010. V. 56. N 3. P. 756-767.
6. Pakhomov N.A. Scientific foundations of catalyst preparation. Novosibirsk: Publishing house of the Institute of Catalysis named after. G.K. Boreskov SB RAS. 2011. 278 p. (in Russian).
7. Meng X., Cheng H., Fujita Sh., Hao Yu., Shang Ya., Ya Yu, Cai Sh., Zhao F., Arai M. Selective hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline in supercritical carbon dioxide over Ni/TiO<sub>2</sub>: Significance of molecular interactions. *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 131-139.
8. Wang X., Perret N., Delgado J.J., Blanco G., Chen X., Olmos C.M., Bernal S., Keane M.A. Reducible Support Effects in the Gas Phase Hydrogenation of p-Chloronitrobenzene over Gold. *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 994-1005.
9. Cherdantsev Yu.P., Chernov I.P., Tyurin Yu.I. Methods for studying metal-hydrogen systems. Tomsk: Publishing house of Tomsk Polytechnic University. 2008. 286 p. (in Russian).
10. Kulabukhova N.A., Poletaev G.M., Starostenkov M.D. Molecular-dynamic modeling of hydrogen impurity in FCC metals. *Izv. Altai State University*. 2011. V. 69. N 1-1. P. 160-164 (in Russian).
11. Nechaev Yu.S. Characteristics of hydride-like hydrogen segregations on dislocations in palladium. *Usp. Fiz. Nauk*. 2001. V. 171. N 11. P. 1251-1261 (in Russian).
12. Sharonov N.Yu., Ulitin M.V., Budanov M.A. The state of the surface layers of skeletal nickel in the processes of adsorption of styrene, acetone and aniline under the conditions of liquid-phase hydrogenation reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 4. P. 11-14 (in Russian).
13. Budanov M.A., Ulitin M.V., Lefedova O.V., Nguyen Thi Thu Ha Peculiarities of the catalytic hydrogenation of phenyl-hydroxylamine in aqueous solutions of 2-propanol on skeletal nickel. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2010. V. 84. N 11. P. 2085-2088 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 26.05.2017

Принята к опубликованию (Accepted) 19.09.2017